

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN IMPACT RESISTANCE AND THERMAL STABILITY

Publication number: JP4120167

Publication date: 1992-04-21

Inventor: SHIGEMITSU HIDEYUKI; MORI HIROSHI

Applicant: MITSUBISHI RAYON CO

Classification:

- international: C08K7/00; C08L25/12; C08L51/00; C08L77/00;
C08K7/00; C08L25/00; C08L51/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08K7/00; C08L25/12; C08L51/00; C08L77/00

- european:

Application number: JP19900240483 19900911

Priority number(s): JP19900240483 19900911

Report a data error here

Abstract of JP4120167

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition, excellent in impact resistance and thermal stability and suitable as automotive, electrical and electronic parts, etc., by blending a polyamide resin with a specific amount of a specified graft copolymer. **CONSTITUTION:** A thermoplastic resin composition is obtained by blending (A) 30-90 pts.wt. polyamide resin with (B) 10-70 pts.wt. graft copolymer prepared by carrying out graft polymerization of (B2) 85-15 pts.wt. vinyl monomer mixture composed of 15-40wt.% vinyl cyanide monomer, 25-85wt.% aromatic vinyl monomer and 0.5-25wt.% functional group-containing monomer [e.g. (meth)acrylamide] in the presence of (B1) 15-85 pts.wt. crosslinked acrylic rubber-like polymer which is a crosslinked acrylic rubber, having a multiple structure and obtained by forming a layer of a crosslinked acrylic ester polymer on an outer layer of a polybutadiene as a core, (C) 0-60 pts.wt. polymer prepared by polymerizing an aromatic vinyl monomer, a vinyl cyanide monomer and a functional group-containing monomer and (D) 0-100 pts.wt. reinforcing filler.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-120167

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月21日

C 08 L 77/00
C 08 K 7/00
C 08 L 25/12
51/00
77/00

LQS
KLC
LEE
LKS
LQY

9053-4J
7167-4J
9166-4J
7142-4J
9053-4J

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全11頁)

⑮ 発明の名称 耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-240483

⑰ 出 願 平2(1990)9月11日

⑱ 発 明 者 重 光 英 之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

⑲ 発 明 者 森 弘 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

明 細 書

1. 発明の名称

耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリアミド樹脂 50～90重量部

(B) 架橋アクリルゴム質重合体(a) 15～85

重量部の存在下に、シアン化ビニル単量体

15～40重量部、芳香族ビニル単量体25

～85重量部、及び官能基含有単量体0.5

～25重量部(合計量100重量部)と

かかるビニル単量体混合物(b) 85～15

重量部(a)と(b)の合計量100重量部)を

グラフト重合して得られるグラフト重合体

10～70重量部、

(C) 芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル

単量体、及び官能基含有単量体とを重合して

得られる重合体0～60重量部(A)、(B)と

及び(C)成分の合計量100重量部)と、

(D) 強化用充填材 0～100重量部

からなる耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物。

2. (B)成分の架橋アクリルゴムが、ポリブタジエンを芯とし、その外層にアクリル酸エステルを主成分とし、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して形成された架橋アクリル酸エステル重合体の層を形成してなる多重構造架橋アクリル系ゴムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. (B)成分の官能基含有単量体が、(メタ)アクリルアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. (B)成分の官能基含有単量体が、酸基含有単量体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. (B)成分の官能基含有単量体が、エポキシ基含有単量体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. (B)成分の酸基含有単量体が、(メタ)アクリル酸であることを特徴とする特許請求の範囲

図第4項記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. (B)成分のエポキシ基含有単量体が、メタクリル酸グリシジルであることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。
8. (B)成分の官能基含有単量体が、(メタ)アクリルアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
9. (C)成分の官能基含有単量体が、酸基含有単量体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
10. (C)成分の官能基含有単量体が、エポキシ基含有単量体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
11. (C)成分の酸基含有単量体が、(メタ)アクリル酸であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の熱可塑性樹脂組成物。
12. (C)成分のエポキシ基含有単量体が、メタクリル酸グリシジルであることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の熱可塑性樹脂組成物。

特開昭51-36274号公報には、ポリアミド樹脂にアクリルゴムにアクリロニトリル、スチレンをグラフト共重合した重合体とをブレンドする方法が、特開昭58-120663号公報には、ポリアミド樹脂にジエン、アクリルコアーシエルゴムにスチレン、 α -メチルスチレン等をグラフト共重合した重合体をブレンドする方法が記載されている。

又、特開昭62-11760号公報及び同62-57452号公報には、ポリアミド樹脂、グラフト重合体及び機能性単量体を共重合した重合体をブレンドした組成物が開示されている。

特開昭62-148547号公報には、ポリアミド樹脂とゴム質の存在下、あるいは非存在下でスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、マレイミド酸イミド等の単量体を重合した重合体との混合物に、酸あるいはエポキシ基含有重合体を配合した組成物が開示されている。

特開昭58-32656号公報には、ポリア

ミド樹脂組成物。

13. (B)成分のグラフト重合体が、強酸、塩酸、炭酸から選ばれる一種以上の凝固剤によつて凝固されたことを特徴とする特許請求の範囲第1～12項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

ポリアミド樹脂は、耐薬品性、成形性、耐摩耗性等の性質が優れているため、自動車部品、電気電子部品等の広範な分野で使用されている。

しかし、耐衝撃性、とりわけノック付きの衝撃強さが低いため、用途がかなり制限されている。

そこで、ポリアミド樹脂の耐衝撃性改良を目的とした樹脂組成物の研究が行われている。

特公昭38-23476号公報には、ポリアミド樹脂にABS樹脂をブレンドする方法が、

ミド樹脂と、交叉結合弾性体コアにエチレン性不飽和カルボン酸を含んだ単量体をグラフトしたシエルを持つ重合体を配合する組成物が提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、特公昭38-23476号公報、特開昭51-36274号公報、及び特開昭58-120663号公報に提案される、ポリアミド樹脂への重合体のブレンドによつて得られる樹脂組成物は、いずれも耐衝撃性が不十分である。

また特開昭62-11760号公報及び特開昭62-57452号公報に開示される組成物は、いずれも耐衝撃性が不十分であり、さらに耐熱安定性に劣る。

特開昭62-148547号公報に開示される組成物は、耐衝撃性に劣り、又、特開昭58-32656号公報においては、得られる組成物の耐熱安定性に関する考えを見出せず、同公報に開示される組成物は高温下で保持すると増

色が著しく、又、物性も低下する。

耐熱安定性に関しては、ポリアミド樹脂、A B B樹脂の単体よりも、ポリアミド樹脂とA B B樹脂の混合物がさらに劣り、加成則は成立していないことが明らかになっている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、ポリアミド樹脂と特定のグラフト重合体を配合することにより、耐衝撃性、耐熱安定性に優れた樹脂組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、

(A) ポリアミド樹脂 30～90重量部

(B) 架橋アクリルゴム質重合体(a) 15～85重量部の存在下に、シアニ化ビニル単量体15～40重量部、芳香族ビニル単量体25～85重量部、及び官能基含有単量体0.5～2.5重量部(合計量100重量部)とからなるビニル単量体混合物(b) 0.5～1.5重量部(a)と(b)の合計量100重量部)をグラフト重合して

タン酸、1,1-アミノウンデカン酸、9-アミノナン酸などの重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシレンジアミンなどのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸などのジカルボン酸と重合させて得られる重合体、又はこれらの共重合体、例えばナイロン6、ナイロン6,11、ナイロン12、ナイロン4,6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン6,12などが挙げられる。

ポリアミド樹脂(A)の使用量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部のうち、30～90重量部であり、好ましくは45～85重量部である。この範囲を外れる場合は、本発明で期待する性質を有する樹脂組成物が得られない。

(B) グラフト重合体について

本発明におけるグラフト重合体(B)は、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得られた架橋アク

得られるグラフト重合体10～70重量部、
(C) 芳香族ビニル単量体、シアニ化ビニル単量体、メタクリル酸エステル単量体、及び官能基含有単量体とを重合して得られる重合体0～60重量部(A)、(B)および(C)成分の合計量100重量部)と、

(D) 強化用充填材 0～100重量部

からなる耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

(A) ポリアミド樹脂について

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂(A)としては、3員環以上のラクタム、重合可能な α -アミノ酸、或いは二塩基酸とジアミンの重合体などによつて得られるポリアミド樹脂を用いることができる。

具体的には、 ϵ -カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプ

リルゴム質重合体にシアニ化ビニル単量体、芳香族ビニル単量体、及び官能基含有単量体をグラフト重合して得られるものである。架橋アクリルゴム質重合体としては、特に限定されないが、アクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリルゴムや、特に得られる樹脂組成物の低温衝撃を改良するために、ポリブタジエンを芯とし、その外層にアクリル酸エステルを主成分としグラフト交叉剤と架橋剤を併用して形成された架橋アクリル酸エステル重合体の層を形成させてなる多重構造架橋アクリルゴム等が挙げられる。

多重構造架橋アクリルゴム中のポリブタジエン含有量は、得られる樹脂組成物の耐熱安定性向上のため、10～35重量部のものが好ましく用いられる。

芯として用いられるポリブタジエンは、ブタジエン単位を50重量部以上含むもので、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の共重合体も含まれる。

架橋アクリルゴム質重合体の形成に用いられるアクリル酸エステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等が挙げられ、特にアクリル酸ブチルが好ましい。又、アクリル酸エステル単量体と共重合可能な単量体を所望により50重量%以下用いても良く、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。

架橋アクリルゴム質重合体の形成に用いられるグラフト交叉剤は、付加重合性を有する不飽和基を2~3個有し、その各不飽和基の重合反応性に大きな差のある化合物を指し、具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シアン酸、イソシアヌ酸等の不飽和酸のアリルエステル等が挙げられる。

又、架橋剤は、付加重合性を有する不飽和基を複数個有し、その各不飽和基の重合反応性がほぼ同じか差の小さい化合物を指し、具体例としては、ポリアルキレングリコールのジアクリ

ル酸エステル、ジメタクリル酸エステルやジビニルベンゼン等が挙げられる。

架橋アクリルゴム質重合体のグラフト重合体(B)に対する割合は、15~85重量部であり、さらに好ましくは45~80重量部である。この割合をはずれると、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が不十分であつたり、グラフト重合体(B)を得るための凝固時に不良を起こし好ましくない。

架橋アクリルゴム質重合体へのグラフト重合には、シアニ化ビニル単量体、芳香族ビニル単量体、及び官能基含有単量体とからなるビニル単量体混合物を用いる。

シアニ化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ユタクリロニトリル、フマルニトリル等が挙げられ、これらは単独で又は併用して使用できる。ビニル単量体混合物中のシアニ化ビニル単量体の割合は15~40重量%である。この割合をはずれると、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣つたり、成

形時の着色が著しく好ましくない。

芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -ブチルスチレン、ハロゲン化スチレン、 p -エチルスチレン等が挙げられ、これらは単独で又は併用して使用することができる。ビニル単量体混合物中の芳香族ビニル単量体の割合は25~85重量%である。この範囲をはずれると得られる樹脂組成物の耐衝撃性や成形性が劣り好ましくない。

官能基含有単量体としては、アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体が挙げられ、酸基含有単量体としては特に(メタ)アクリル酸が好ましく、エポキシ基含有単量体としてはメタクリル酸グリシジルが好ましく、これらは単独で又は併用して使用することができる。ビニル単量体混合物中の官能基含有単量体の割合は0.5~25重量%である。0.5重量%未満では、得られる樹

脂組成物の耐衝撃性改良効果が劣り、25重量%を超える場合は、得られる樹脂組成物の流動性が低下する傾向にある。

又、グラフト重合には、共重合可能な他のビニル単量体を用いることもできる。これらの単量体としては、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンや N -フェニルマレイミドのようなマレイミド単量体が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。この共重合可能な他のビニル単量体は、ビニル単量体混合物中35重量%までの範囲で必要に応じて使用される。

得られるグラフト重合体(B)の粒径は、0.2~0.5 μm であることが好ましい。0.2 μm 未満であれば、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向にあり、0.5 μm を超える場合は重合安定性や得られる樹脂組成物の射出成形品の光沢が低下する傾向にあり好ましくない。

グラフト重合体(B)の使用量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部のうち10~70重

量部である。10重量部未満では、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、70重量部を超える場合は、得られる樹脂組成物の耐薬品性が劣り好ましくない。

グラフト重合体(Ⅱ)は、単独で、又は2種以上混合して用いられる。

グラフト重合体(Ⅱ)を得るための凝固剤としては、塩酸、硫酸、硝酸が好ましく用いられる。硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等は、得られる樹脂組成物の耐熱安定性を低下させる傾向にあり、好ましくない。

(Ⅲ) 重合体について

本発明における重合体(Ⅲ)は、芳香族ビニル単量体、シアニ化ビニル単量体、及び官能基含有単量体とを重合して得られるものである。

芳香族ビニル単量体、シアニ化ビニル単量体、及び官能基含有単量体は、グラフト重合体(Ⅱ)で使用したものと同様のものが使用できる。

重合体(Ⅲ)成分中の芳香族ビニル単量体の割合は25～85重量部、シアニ化ビニル単量体の

り、好ましくは10～40重量部である。60重量部を超える場合は、本発明で期待する性質を有する樹脂組成物が得られない。

又、重合体(Ⅲ)の固有粘度は、得られる樹脂組成物の成形性、耐衝撃性の面から0.3～1.5のものが好ましく用いられる。

(Ⅳ) 強化用充填材について

本発明においては、更に必要に応じ強化用充填材(Ⅳ)を配合することにより、得られる樹脂組成物の耐熱性、剛性、熱寸法安定性を向上させることができる。

強化用充填材(Ⅳ)としては、ガラス繊維、カーボン繊維等の無機繊維や、クオラストナイト、スカルク、マイカ粉、ガラスバク、ナタン酸カリ等の無機フィラーの少なくとも1種以上のものであるが、特にこれらに限定されるものではない。又、得られる樹脂組成物による成形品の外観向上を目的として、これら充填材の粉砕品も好ましく用いることができる。

強化用充填材(Ⅳ)の使用量は、(Ⅰ)、(Ⅱ)及び(Ⅲ)成

割合は15～40重量部、官能基含有単量体の割合は、得られる樹脂組成物の耐衝撃性の面から0.5～1.5重量部であることが好ましい。この範囲をはずれる場合は、本発明で期待する性質が得られない傾向にある。

又、重合体(Ⅲ)には、上記単量体の他に、劣位量の共重合可能な他のビニル単量体を用いることもできる。これらの単量体としては、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンやN-フェニルマレイミドのようなマレイミド単量体が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。この共重合可能な他のビニル単量体は、重合体(Ⅲ)中35重量部までの範囲で必要に応じて使用される。

重合体(Ⅲ)は、得られる樹脂組成物の成形性、耐熱性、弾性率の改良を目的として必要に応じて使用される。

重合体(Ⅲ)の使用量は、(Ⅰ)、(Ⅱ)及び(Ⅲ)成分の合計量100重量部のうち、0～60重量部であ

分の合計量100重量部に対して、0～100重量部である。100重量部を超える場合は、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣るため、本発明の目的とする樹脂組成物にならない。

更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて改質剤、離型剤、光又は熱に対する安定剤、染料料等の種々の添加剤を適宜加えることもできる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の調製方法としては、通常樹脂のブレンドで用いられるヘンシェルミキサー、タンブラー等の装置を使用することができる。又、賦形についても、単軸押出機、二軸押出機、射出成形機等の通常の賦形に用いられる装置を使用することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

なお、下記実施例及び比較例中「部」及び「多」は各々「重量部」、「重量多」を意味する。なお、各実施例、比較例中の各物性の評価

法は下記の方法によつた。

(1) アイゾット衝撃強度

A B T M D - 256 により測定した。

(単位: $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$) (1/4 インチ厚み、ノッチ付き試片使用)

(2) 熱変形温度

A S T M D - 648 により測定した。

(単位: $^{\circ}\text{C}$) (曲げ応力: $4.6 \text{ kg} / \text{cm}^2$)

(3) 耐熱安定性

試片を 120°C のオーブンに 72 時間放置し、A B T M D - 1925 に準拠し、カラーコンピュータ C S M - 4 - 2 型スガ試験機仰型で ΔE を測定した。又、アイゾット衝撃強度も測定した。

(4) 曲げ弾性率

試片を 23°C 、50 R B の条件下に 1 週間おき、A B T M D - 790 により測定した。(単位: $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$) (1/8 インチ厚み、支点間 5 cm、曲げ速度 $1.5 \text{ mm} / \text{sec}$)

実施例及び比較例で使用した各成分は、次

換された単量体混合物を 2 時間にわたつて連続的に滴下した。

アクリル酸 α -ブチル	60 部
メタクリル酸アリル	0.32 部
ジメタクリル酸エチルアルコール	0.16 部

滴下終了後、更に内温 80°C に升温し、1 時間保持した。重合率は 98.8% に達した。この架橋アクリルゴム質重合体の膨潤度は (メチルエチルケトン中 30°C で 24 時間浸漬静置後の膨潤重量と絶乾重量の比) 6.4、ゲル含有量は 93.6%、粒子径は $0.22 \mu\text{m}$ であつた。

この架橋アクリルゴム質重合体に、更にアクリロニトリル 1.2 部、スチレン 2.6 部、ベンゾイルパーオキサイド 0.35 部、メタクリルアミド 2 部、及びイオン交換水 1.0 部からなるビニル単量体混合物を、1 時間にわたつて連続滴下した。滴下終了後、 80°C に升温し、30 分間保持した。重合率は 99% で、粒子径は $0.29 \mu\text{m}$ であつた。

のとおりである。

(A) ポリアミド樹脂

東洋紡御製ナイロン 6 (T B 70) を使用した。

(B) グラフト重合体

グラフト重合体 (B-1) の製造

グラフト重合体 (B-1) は、ポリアルキル (メタ) アクリレートゴムのグラフト重合体であり、次の様にして製造した。

オレイン酸カリウム	1.0 部
不均化ロジン酸カリウム	1.0 部
ピロリン酸ソーダ	0.5 部
硫酸第一鉄	0.005 部
デキストローズ	0.3 部
無水硫酸ナトリウム	0.3 部
イオン交換水	180 部

上記混合物を反応容器に入れて空置換を行い、 70°C に升温した。これに 10 部のイオン交換水に 0.12 部の過硫酸カリウム (K P B) を溶解した溶液を加え、下記の窒素置

得られたラテックスを希硫酸で製析した後、洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体 (B-1) を得た。

グラフト重合体 (B-2) の製造

グラフト重合体 (B-1) で使用したものと同一架橋アクリルゴム質重合体を用い、この架橋アクリルゴム質重合体に、更にアクリロニトリル 1.2 部、スチレン 2.75 部、メタアクリル酸 0.5 部、ベンゾイルパーオキサイド 0.35 部からなるビニル単量体混合物を 1 時間連続滴下した。滴下終了後、 80°C に升温し、30 分間保持した。重合率は 99% で、粒子径は $0.30 \mu\text{m}$ であつた。

得られたラテックスを希硫酸で製析した後、洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体 (B-2) を得た。

グラフト重合体 (B-3) の製造

グラフト重合体 (B-1) で使用したものと同一架橋アクリルゴム質重合体を用い、この架橋アクリルゴム質重合体に、更にアクリロニト

リル12部、スチレン27.7部、メタクリル酸グリシジル0.3部、ベンゾイルパーオキシド0.35部のビニル単量体混合物を1時間連続滴下した。滴下終了後、80℃に昇温し、30分間保持した。重合率98%で、粒子径は0.29 μ mであつた。

得られたラテックスを希硫酸で酸析した後、洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体(B-3)を得た。

グラフト重合体(B-4)の製造

固形分量が35%、平均粒径0.08 μ mのポリブタジエンラテックス20部(固形分として)に、アクリル酸n-ブチル単位85%、メタクリル酸単位15%からなる平均粒径0.08 μ mの共重合体ラテックス0.4部(固形分として)を攪拌しながら添加し、30分間攪拌して平均粒径0.28 μ mの肥大化ジエン系ゴムラテックスを得た。得られた肥大化ジエン系ゴムラテックス20部(固形分として)を、反応容器に移し、不均化ロジン酸カリウム1部、イオン交換

水150部を加え、窒素置換を行い、70℃(内温)に昇温した。これに10部のイオン交換水に0.12部の過炭酸カリウムを溶解した溶液を加え、下記の窒素置換された単量体混合物を2時間にわたって連続的に滴下した。

アクリル酸n-ブチル	80部
メタクリル酸アリル	0.32部
ジメタクリル酸エチレングリコール	0.16部

滴下終了と同時に内温の上昇はなくなるが、更に80℃に昇温し1時間反応を続けると、重合率は98%に達し、肥大化ジエン系ゴムを内部に含む多層構造架橋アクリルゴム質重合体を得た。

この多層構造架橋アクリルゴム質重合体の膨潤度は6.4、ゲル含有量は93.0%、粒子径は0.28 μ mであつた。

多層構造架橋アクリルゴム質重合体ラテックス65部(固形分として)を反応容器にとり、イオン交換水120部を加え、希釈し、70℃に昇温した。

更に、アクリロニトリル9.5部、スチレン22部と、メタクリルアミド3.5部、イオン交換水100部からなるビニル単量体混合物を35部調整し、ベンゾイルパーオキシド0.3部を溶解した後、窒素置換した。このビニル単量体混合物を、90分間かけて上記反応系内に連続滴下し、滴下終了後、80℃に昇温、攪拌保持を30分間実施した。重合率は99%で、平均粒径は0.31 μ mであつた。

得られたラテックスを希硫酸で酸析した後、洗浄、戸過、乾燥して、グラフト重合体(B-4)を得た。

グラフト重合体(B-5)の製造

グラフト重合体(B-4)で利用したものと同じ架橋アクリルゴム質重合体を用い、この架橋アクリルゴム質重合体に、更にアクリロニトリル10部、スチレン23.5部、メタクリル酸1.5部からなるビニル単量体混合物を35部調整し、ベンゾイルパーオキシド0.30部を溶解した後、窒素置換した。このビニル単量体混合

物を90分間かけて上記反応系内に連続滴下し、滴下終了後80℃に昇温、攪拌保持を30分間実施した。重合率は98%、平均粒径は0.31 μ mであつた。

得られたラテックスを希硫酸で酸析した後、洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体(B-5)を得た。

グラフト重合体(B-6)の製造

グラフト重合体(B-4)は、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴムのグラフト重合体であり、次の様にして製造した。

オレイン酸カリウム	2.0部
不均化ロジン酸カリウム	2.0部
ピロリン酸ソーダ	0.5部
硫酸第一鉄	0.005部
デキストローズ	0.3部
無水硫酸ナトリウム	0.3部
イオン交換水	180部

上記混合物を反応容器に入れて窒素置換を行い、70℃に昇温した。これに10部のイオン

交換水に0.12部の過硫酸カリウムを溶解した溶液を加え、下記の窒素置換された単量体混合物を2時間にわたって連続的に滴下した。

アクリル酸 α -ブチル 60 部

メタクリル酸アリル 0.32部

ジメタクリル酸エチルグリコール 0.16部

滴下終了後、更に内温80℃に昇温し、1時間保持した。重合率は97.2%に達した。又、粒子径は0.16 μ mであつた。

この架橋アクリルゴム質重合体に、更にアクリロニトリル12部、スチレン26部、ベンゾイルパーオキサイド0.35部、メタクリルアミド2部、イオン交換水10部からなるビニル単量体混合物を、30分間連続滴下した。滴下終了後、80℃に昇温、60分間保持した。重合率は99%で、粒子径は0.18 μ mであつた。

得られたラテックスを希硫酸で酸析した後、洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体(B-6)を得た。

グラフト重合体(B-7)の製造

スを得た。重合率は99%で、粒子径は0.31 μ mであつた。

得られたラテックスを希硫酸で酸析した後、洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体(B-8)を得た。

グラフト重合体(B-9)の製造

グラフト重合体(B-9)は、肥大化ポリブタジエンラテックスのグラフト重合体であり、次の様にして製造した。

固形分含有量が33%、平均粒子径が0.08 μ mのポリブタジエンラテックス0.37部(固形分として)にアクリル酸 α -ブチル単位85%、メタクリル酸単位15%からなる平均粒子径0.08 μ mの共重合体ラテックス1.3部(固形分として)を攪拌しながら添加し、30分間攪拌を続け、平均粒子径0.28 μ mの肥大化ゴムラテックスを得た。

得られた肥大化ゴムラテックスを反応容器に加え、更に蒸留水50部、ウツドロジン乳化剤2部、テモールB(商品名 花王製、ナフタ

グラフト重合体(B-4)と同様にして得られたグラフト重合体ラテックスを、ラテックスの3倍量の硫酸マグネシウム0.2%水溶液(90℃)中に攪拌しながら投入した。全ラテックスの添加終了後、反応槽内の温度を93℃に昇温し、そのまま5分間放置した。これを洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体(B-7)を得た。

グラフト重合体(B-8)の製造

グラフト重合体(B-4)と同様にして多層架橋アクリルゴム質重合体を得、この多層架橋アクリルゴム質重合体ラテックス65部(固形分として)を反応釜にとり、イオン交換水120部を加えて希釈し、70℃に昇温した。別にアクリロニトリル/スチレン=10.5/24.5(重量比)からなるビニル単量体混合物を55部調整し、この混合液にベンゾイルパーオキサイドを0.30部溶解した後窒素置換した。この単量体混合物を90分かけて上記反応系内に加えた。注入終了後、系内温度を80℃に昇温し30分間攪拌を続け、グラフト重合体ラテック

レンスルホン酸ホルマリン縮合物)0.2部、水酸化ナトリウム0.02部、アキストローズ0.35部を攪拌しながら添加し、昇温させて内温60℃の時点で、硫酸第一鉄0.05部、ピロリン酸ナトリウム0.2部、亜ニチオン酸ナトリウム0.03部を加えた後、アクリロニトリル10部、スチレン25部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部及びterc-ブチルメルカプタン0.5部の混合物を90分間にわたり連続的に滴下した後、1時間保持して冷却した。

得られたラテックスを希硫酸で酸析した後、洗浄、戸過、乾燥してグラフト重合体(B-9)を得た。

グラフト重合体(B-10)の製造

グラフト重合体(B-10)は、肥大化ポリブタジエンラテックスのグラフト重合体であり、次の様にして製造した。

グラフト重合体(B-9)と同様にして得られた肥大化ゴムラテックスを反応容器に加え、更に蒸留水50部、ウツドロジン乳化剤2部、

テモール B (商品名 花王製、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物) 0.2 部、水酸化ナトリウム 0.02 部、デキストローズ 0.35 部を撹拌しながら添加し、昇温させて内温 60℃の時点で硫酸第一鉄 0.05 部、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、亜ニチオン酸ナトリウム 0.03 部を加えた後、アクリロニトリル 9.5 部、スチレン 2.2 部、クメンハイドロパーオキシド 0.2 部及び tert.-ドデシルメルカプタン 0.5 部の混合物と、メタクリルアミド 3.5 部、イオン交換水 100 部の混合液を 90 分間にわたり連続的に滴下した後、1 時間保持して冷却した。

得られたラタックスを希硫酸で透析した後、洗浄、尹過、乾燥してグラフト重合体 (B-10) を得た。

(C) 重合体

重合体 (C-1) ~ (C-5) の製造

第 1 表に示す組成の重合体 (C-1) ~ (C-5) を懸濁重合法によつて得た。なお、単量体：水 = 1 : 1.2 とし 4 時間で重合を終了した。

これら重合体の 25℃での還元粘度 η_{sp}/c を第 1 表に併せて示す。

なお、第 1 表中の η_{sp}/c は、重合体 (C-1) ~ (C-3) については、0.2% ジメチルホルムアミド溶液で、重合体 (C-4) ~ (C-5) については、1% クロロホルム溶液でそれぞれ測定した値である。

第 1 表

	組 成 (%)	η_{sp}/c
重合体 (C-1)	アクリロニトリル 28.5% スチレン 64.5% メタクリルアミド 5%	0.60
" (C-2)	アクリロニトリル 29% スチレン 70% アクリル酸 1%	0.62
" (C-3)	アクリロニトリル 29% スチレン 71%	0.62
" (C-4)	メタクリル酸メチル 30% アクリロニトリル 22% スチレン 43% メタクリル酸グリンジル 5%	0.07
" (C-5)	メタクリル酸メチル 30% アクリロニトリル 25% スチレン 45%	0.07

(D) 強化用充填材

ガラス繊維として、日本電気硝子物製「ECB03T-34」を炭素繊維として三菱レイヨン物製「パイロフィルTR-06N」を、タルクとしてファイザーMBP物製「マイクロタルク10-52」を使用した。

樹脂組成物の調製と評価

上記の重合体、ガラス繊維、炭素繊維、タルク等の各成分を第 2 表に示す割合で配合し、ベンジエルクミキサーにて 5 分間混合した後、スクリュウの直径 30mm の 2 軸押出機でペレット化した。

これらペレットを用いて各種物性を前記方法により評価した。結果を第 2 表に併せて示す。

表 2

	実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組	ポリアミド (A)	75	75	75	75	75	60	60	60	60	60	60	70
	グラフト重合体 (B-1)	25					20						
	〃 (B-2)		25										
	〃 (B-3)			25									
	〃 (B-4)				25			20		20	20	20	20
	〃 (B-5)					25			20				
	〃 (B-6)												
	〃 (B-7)												
	〃 (B-8)												
	〃 (B-9)												
成	重合体 (C-1)						20						10
	〃 (C-2)							20					
	〃 (C-3)												
	〃 (C-4)								20				
	〃 (C-5)												
物	ガラス繊維 (D-1)										15		
	炭素繊維 (D-2)											10	
	タルク (D-3)									6			20
	アイソント衝撃強度 23℃ (kg-cm/cm)	60	70	45	65	70	40	45	40	50	14	16	12
	〃 -30℃ (kg-cm/cm)	8	8	8	15	15	6	12	12	12	8	8	8
	熱変形温度 ℃	105	105	105	105	105	105	105	105	150	>180	>180	>180
	耐熱安定性 ΔE	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	耐熱安定性 (kg-cm/cm) アイソント衝撃強度 23℃	45	50	25	50	50	50	30	28	25	10	12	10
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	19000	19000	19000	19000	19000	22000	22000	24000	27000	35000	35000	50000
	引張伸度 (%)	>100	70	50	>100	70	80	60	45	>100	10	18	60

表 2 (続 き)

	比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組	ポリアミド (A)	75	75	75	75	75	60	60	60	60	
	グラフト重合体 (B-1)						20				
	〃 (B-2)										
	〃 (B-3)										
	〃 (B-4)										
	〃 (B-5)								20		
	〃 (B-6)		25								
	〃 (B-7)			25							
	〃 (B-8)				25				20	20	
	〃 (B-9)					25					
成	重合体 (C-1)						25				
	〃 (C-2)										
	〃 (C-3)							20			
	〃 (C-4)										
	〃 (C-5)								20		
物	ガラス繊維 (D-1)										15
	炭素繊維 (D-2)										10
	タルク (D-3)									6	
	アイソント衝撃強度 23℃ (kg-cm/cm)	4	60	3	3	45	10	10	3	3	3
	〃 -30℃ (kg-cm/cm)	2	15	2	2	16	3	2	2	2	2
	熱変形温度 ℃	105	105	105	105	105	105	105	150	>180	>180
	耐熱安定性 ΔE	2	7	2	6	7	2	2	2	2	2
	耐熱安定性 (kg-cm/cm) アイソント衝撃強度 23℃ (kg-cm/cm)	3	45	5	3	45	7	7	3	3	3
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	19000	19000	19000	19000	19000	22000	24000	27000	35000	50000
	引張伸度 (%)	7	>100	8	7	>100	7	6	5	2	3

(発 明 の 効 果)

本発明は、ポリアミド樹脂に特定のグラフト重合体を配合することにより、耐衝撃性、耐熱安定性にすぐれた樹脂組成物が得られ、自動車部品、電気電子部品等の用途にきわめて有用である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

